

## Evolution des constituants volatils au cours du stockage du jus de tomate. Rôle de l'acide ascorbique et des pigments caroténoïdes

Y. COULIBALY, S. SECK et J. CROUZET

*Laboratoire de Biochimie Appliquée,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,  
34060 Montpellier Cédex*

---

### Résumé

Au cours de la conservation des jus de tomate en boîte métallique vernissée, à des températures de 30 et 37 °C pendant des périodes variant de 3 à 12 mois, on observe une augmentation de la teneur en composés carbonylés : principalement du furfural et autres composés furaniques, de la méthyl-6 heptène-5 one-2 et du benzaldéhyde. On note également une augmentation du pourcentage relatif de l' $\alpha$  terpinéol alors que pour le phényl éthanol et l'alcool benzylique on observe une diminution. L'apparition du furfural apparaît liée à la dégradation de l'acide ascorbique au cours d'un processus non oxydatif qui suit une cinétique du premier ordre. Un phénomène identique semble être responsable de la formation de la méthyl-6 heptène-5 one-2 à partir des caroténoïdes.

Mots clés : *tomate, stockage, composés volatils, composés carbonylés, acide ascorbique, caroténoïdes.*

---

### Introduction

L'effet des traitements thermiques sur la nature des composés volatils des jus de tomate a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. On trouvera dans les articles de SECK, CROUZET et PIVA (1976) et SIESO et CROUZET (1977) une revue des recherches antérieures.

Par contre, les études relatives à l'influence du stockage sur les composés volatils sont beaucoup plus limitées. Dans la plupart des cas, les auteurs se sont intéressés à la dégradation de l'acide ascorbique, à la destruction des pigments et au brunissement non enzymatique, en fonction de la durée et de la température de conservation (LUH, LEONARD et MARSH (1958), HUMMEL et OKEY (1950). A notre

connaissance, seuls, NELSON et HOFF (1969) ont étudié les modifications intervenant au niveau des composés volatils au cours du stockage. Ces auteurs ne signalent que de faibles modifications après une durée de stockage de 8 mois à température ambiante. Ils notent, d'une façon générale, une décroissance de la concentration en alcools et, pour certaines variétés, une augmentation de la teneur en sulfure de méthyle. Certains des composés volatils mis en évidence dans les produits dérivés de la tomate (SECK, CROUZET et PIVA, 1976) ou dans des jus de tomate chauffés (SIESO et CROUZET, 1977) : dérivés du furane (furfural, acétyl-2 furane, méthyl-5 furfural, alcool furfurylique) ou méthyl-6 heptène-5 one-2 peuvent se former au cours de la dégradation de l'acide ascorbique (TATUM, SHAW et BERRY, 1969) ou des pigments (COLE et KAPUR, 1957). Dans ces conditions, il nous a paru opportun d'étudier l'évolution de l'acide ascorbique, des caroténoïdes et des composés volatils au cours du stockage du jus de tomate, afin de préciser les relations pouvant exister entre la perte ou la dégradation des uns et la formation des autres.

## Matériel et méthodes

### A. — Matière première

Les jus de tomate en boîtes métalliques vernissées, provenant de la Société LIBARON, ont été stockés en étuve à 30 et 37 °C. Des prélèvements ont été effectués après 3, 6, 9 et 12 mois de stockage.

### B. — Isolement et analyse des composés volatils

Les composés volatils ont été obtenus et analysés en utilisant les techniques décrites dans des publications précédentes. A partir des séparations obtenues en couplage CPV-SM (SECK et CROUZET 1973, SECK, CROUZET et PIVA 1976, SIESO et CROUZET 1977), les composés cités dans la présente étude ont été identifiés sur la base de leur temps de rétention.

### C. — Dosage des composés carbonylés totaux

L'entraînement des composés volatils par distillation en circuit fermé sous vide poussé a été réalisé à l'aide de l'appareil décrit par FORSS, JACOBSEN et RAMSHAW (1967), une fois l'extraction terminée (environ 3 heures), on ajoute dans le piège 50 ml d'une solution de 2,4 dinitro-phénylhydrazine. Le mélange est porté au bain-marie à 80 °C pendant 1 heure, les 2,4 dinitrophénylhydrazones formées sont dosées à 480 nm selon la méthode de LAPPIN et CLARK (1951). Les résultats sont exprimés en  $\mu$ moles d'acétone pour 100 ml de jus ( $\varepsilon$  max = 2,03 10<sup>4</sup>).

### D. — Dosage de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique a été dosé sur le jus selon la méthode de ROE et KUETHER (1943), adaptée par ROE et OESTERLING (1944) aux tissus végétaux. Nous avons effectué pour chaque lot conservé, plusieurs déterminations indépendantes (en

général deux prélèvements sur chacune des 4 boîtes constituant un lot) et exprimé la moyenne des résultats  $\bar{x}$  ainsi que l'écart type calculé en utilisant la formule valable pour des échantillons de petite taille :

$$s^2 = \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

### F. — Dosage des pigments

Les pigments caroténoïdes ont été extraits, saponifiés et séparés d'après DAVIS (1965). La phase éthéropétrolique obtenue après saponification est séparée sur colonne d'alumine d'activité III, le carotène est élué à l'éther de pétrole, le lycopène par un mélange éther de pétrole-acétone (3/100 - V/V) et les autres caroténoïdes par l'acétone. Les xanthophylles sont extraites de la phase méthanolique par extraction à l'éther.

## Résultats

### Chromatographie en phase gazeuse

Les chromatogrammes obtenus à partir du jus frais et des jus stockés à 37 °C, pendant des périodes allant de 3 mois à 1 an, sont donnés figures 1 à 5 (ceux que l'on obtient pour des mêmes durées de stockage à 30° sont analogues). Nous avons, par ailleurs, rassemblé dans le tableau 1 les pourcentages relatifs de chacun des principaux constituants présents dans les jus soumis aux différentes conditions de conservation.

L'ensemble de ces résultats nous montre que l'on a une augmentation des pourcentages relatifs du furfural, de la méthyl-6 heptène-5 one-2, de l' $\alpha$  terpinéol dès les premiers mois de stockage, cette augmentation étant d'autant plus importante que la température est plus élevée. Un accroissement du pourcentage relatif de l'alcool furfurylique ne s'observe que pour les jus entreposés à 37°. Quant à l'acétyl-2 furane et au méthyl-5 furfuraldéhyde, ils n'apparaissent qu'après 6 mois à 37 °C et 9 mois à 30 °C. Pour le benzaldéhyde, on observe que la quantité

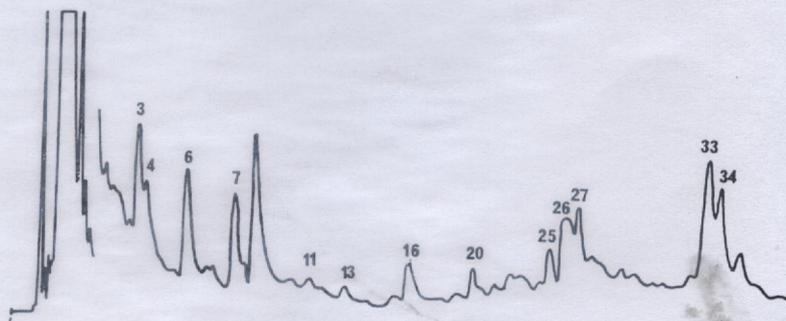


FIG. 1. — Chromatogramme obtenu à partir de jus frais non stocké.

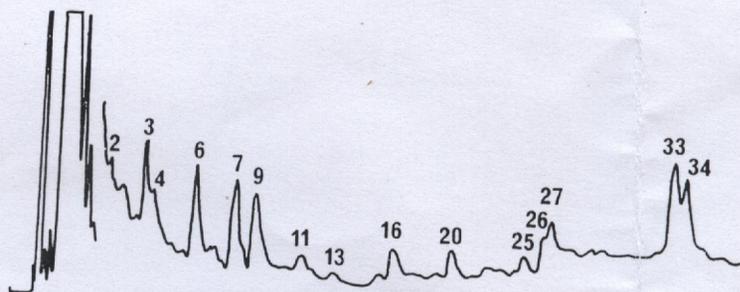


FIG. 2. — Chromatogramme obtenu à partir de jus stocké à 37 °C pendant 3 mois.

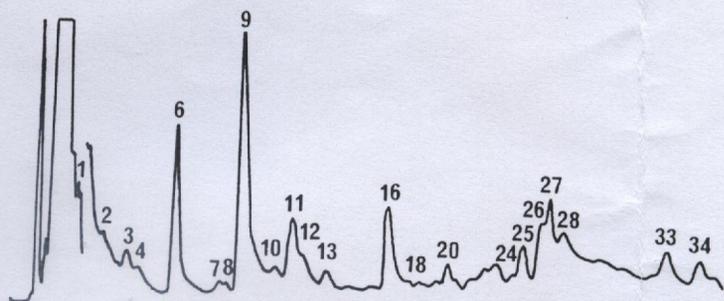


FIG. 3. — Chromatogramme obtenu à partir de jus stocké à 37 °C pendant 6 mois.

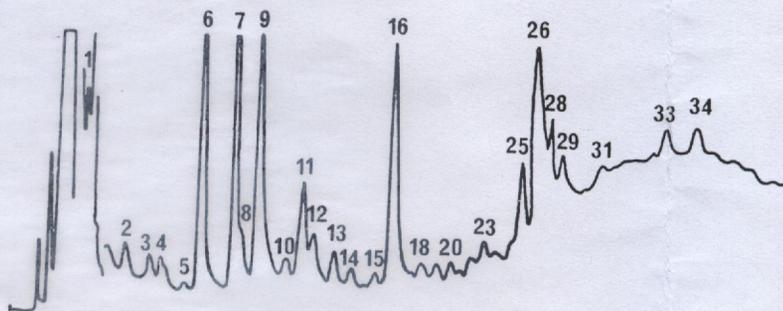


FIG. 4. — Chromatogramme obtenu à partir de jus stocké à 37 °C pendant 9 mois.

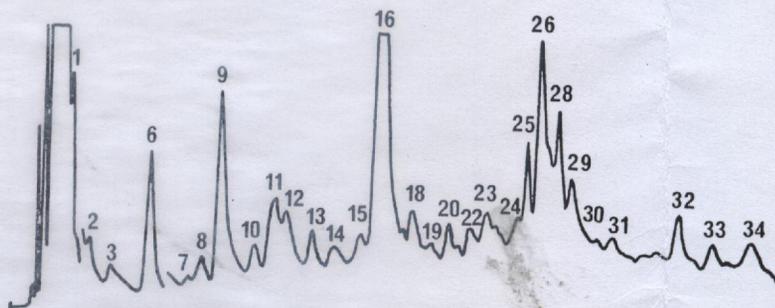


FIG. 5. — Chromatogramme obtenu à partir de jus stocké à 37 °C pendant 1 an.

TABLEAU I

*Influence du temps et de la température de stockage sur la composition de la fraction volatile du jus de tomate*

Pics H <sup>0</sup>	Nature des composés volatils	JUS FRAIS % <sup>(a)</sup>	JUS STOCKÉS							
			3 mois 30 °C % <sup>(a)</sup>	3 mois 37 °C % <sup>(a)</sup>	6 mois 30 °C % <sup>(a)</sup>	6 mois 37 °C % <sup>(a)</sup>	9 mois 30 °C % <sup>(a)</sup>	9 mois 37 °C % <sup>(a)</sup>	1 an 30 °C % <sup>(a)</sup>	1 an 37 °C % <sup>(a)</sup>
6	Méthyl-3 butanol-1	11	13	20	13	22	23	25	25	10
9	Heptanol-4	45	27	16	30	44	30,4	30	30	25
11	Méthyl-6 heptène-5 one-2	1,7	2	3,4	7	5	4	5,4	22	31
16	Furfural	1,4	5	7	3,6	5	4	5,4	5	5
18	Acétyl-2 furanne	0	0	0	0	11	0,8	1,5	1,5	5,4
20	Benzaldéhyde	1,1	2	2,4	0	11	1,1	2,2	0,7	30,4
22	Méthyl-5 furfuraldéhyde	0	0	0	2	2	2	2	2	2,1
24	Phényl-acétaldéhyde	0	0	0	0	0	+	+	+	2
25	Alcool acétaldéhyde	—	—	—	—	—	+	+	+	2
26	Alcool furfurylique	3	3	4	—	—	—	—	—	1,5
33	Terpinéol	3,9	5	4	3	4	3	3	4,5	—
34	Alcool benzylique	17,8	18	5,6	5	6	6	6	9	4,8
	Phényl-2 éthanol	4	4	2	10	3,4	4	4	2	7
					3	2	2	1,5	2,5	9,2
										3
										1,4

(a) Pourcentage relatif. (b) Traces.

de ce produit double dès le début du stockage, puis son pourcentage relatif se stabilise quelles que soient la température et la durée du stockage. Inversement, on constate que certains composés présents dans le jus frais (alcool benzylique et à un degré moindre phényl-2 éthanol) voient leur pourcentage relatif diminuer dans les jus entreposés.

On note, par ailleurs, pour l'heptanol-4 et le méthyl-3 butanol, des variations se traduisant, soit par une augmentation, soit par une diminution de leur pourcentage relatif. De même, les composés 7 et 8 non identifiés sont présents en plus ou moins grande quantité indépendamment des conditions de stockage.

#### *Dosage des composés carbonylés totaux*

Les résultats du dosage des composés carbonylés totaux sont donnés dans le tableau 2. Ils traduisent une augmentation importante de la concentration en ces composés par rapport à celle du produit frais ( $3,10^6$  moles d'acétone pour 100 ml de jus).

#### *Dosage de l'acide ascorbique*

L'acide ascorbique total, forme oxydée plus forme réduite, est fortement affecté par le processus de stockage des jus de tomate (tabl. 3). Les teneurs trouvées après 3 mois à 30 et 37 °C ne sont pas significativement différentes, mais au-delà de cette période, la dégradation est d'autant plus rapide que la température est

TABLEAU 2

*Influence du temps et de la température de stockage sur la teneur en composés carbonylés du jus de tomate*

TEMPÉRATURE DE STOCKAGE DURÉE DU STOCKAGE	COMPOSÉS CARBONYLÉS TOTAUX (MOLES D'ACÉTONE / 100 ML DE JUS $\times 10^6$ )	
	30 °C	37 °C
3 mois . . . . .	6,8	8,8
6 mois . . . . .	12,9	34,7
9 mois . . . . .	22,0	51,0
1 an . . . . .	29,5	59,1

TABLEAU 3

Influence du temps et de la température de stockage sur la teneur de l'acide ascorbique du jus de tomate

Total (forme oxydée + forme réduite)

TEMPÉRATURE DE STOCKAGE  DURÉE DU STOCKAGE		TENEUR EN ACIDE ASCORBIQUE (MG/100 ML DE JUS)					
		30 °C			37 °C		
		n	$\bar{X}$	$\sigma$	n	$\bar{X}$	$\sigma$
3 mois . . . . .	8	6,8	0,56	8	6,35	0,09	
6 mois . . . . .	8	5,3	0,34	7	4,54	0,32	
12 mois . . . . .	4	4,37	0,20	9	3,58	0,51	
1 an . . . . .	8	3,41	0,19	7	2,52	0,45	

n = Nombre d'échantillons.

$\bar{X}$  = Teneur moyenné.

$\sigma$  = L'écart type déterminé d'après la formule  $\sigma^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$

plus élevée. Une représentation graphique du logarithme de la concentration de l'acide ascorbique résiduel en fonction du temps donne les courbes de la figure 6 qui mettent en évidence l'existence de deux phénomènes obéissant chacun à une cinétique d'ordre un. En aucun cas, il n'a été possible de mettre en évidence de l'acide déhydroascorbique avant oxydation de l'acide ascorbique.

y. COULIBAKY et al., 1973

Dosage des pigments caroténoïdes

Les résultats des dosages des pigments caroténoïdes (tabl. 4), indiquent une relative stabilité du  $\beta$  carotène durant le stockage. On retrouve 77 p. 100 de ce composé après 1 an à 37 °C pour une teneur initiale de 1,40 mg pour 100 ml dans le jus frais. On constate également que la fraction xanthophylle est très peu modifiée puisqu'on en retrouve 73 p. 100 dans les mêmes conditions, alors que la teneur initiale n'était que de 0,26 mg pour 100 ml de jus frais. Par contre, des pertes importantes sont observées au niveau du lycopène et à un degré plus élevé, au niveau des autres caroténoïdes. On ne retrouve que 37 p. 100 de ces constituants après 1 an à 37 °C. Nous avons porté sur la figure 7, les logarithmes des teneurs résiduelles en lycopène, carotène et autres caroténoïdes pour différents temps de stockage à

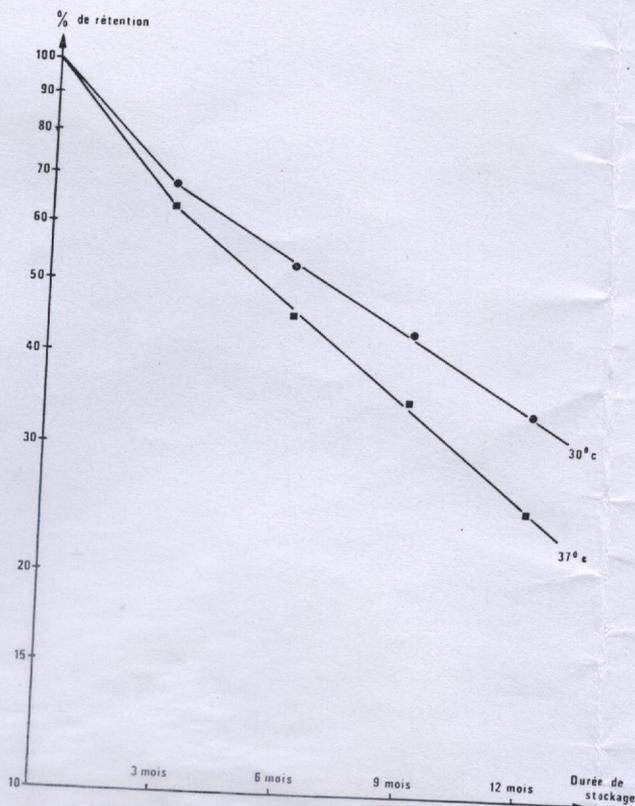


FIG. 6. — Évolution de la teneur en acide ascorbique total en fonction de la durée de stockage à 30 °C et 37 °C.

● — 30 °C  
■ — 37 °C

30 °C et 37 °C. Comme dans le cas de l'acide ascorbique, on retrouve que l'allure du phénomène diffère selon que la durée du stockage est inférieure ou supérieure à 3 mois; pour le lycopène et le  $\beta$  carotène on n'observe aucune dégradation des produits avant trois mois, par la suite intervient une dégradation qui suit une cinétique du premier ordre. Dans le cas des autres caroténoïdes, l'évolution est identique à celle observée pour l'acide ascorbique.

### Discussion

Les données relatives à l'augmentation du pourcentage relatif des composés carbonylés sont en accord avec ce que l'on observe pour d'autres jus de fruits. DISMORE et NAGY (1971) signalent l'apparition de composés carbonylés et plus particulièrement de furfural, dans des jus d'orange conservés. Par contre, nos résultats semblent être en contradiction avec ceux de NELSON et HOFF (1966) qui observent une variation en sens inverse (diminution des composés carbonylés et augmentation des alcools en cours de conservation). En fait, ces auteurs sug-

TABLEAU 4

*Influence du temps et de la température de stockage sur la teneur en pigments du jus de tomate*

DURÉE DU STOCKAGE	TENEUR EN PIGMENTS (MG/100 ML DE JUS)							
	β carotène		AUTRES CAROTÉNOÏDES		LYCOPÈNE		XANTOPHYLLES	
	30 °C	37 °C	30 °C	37 °C	30 °C	37 °C	30 °C	37 °C
3 mois . . . . .	1,40	1,35	0,60	0,49	9,20	9,20	0,25	0,25
6 mois . . . . .	1,35	1,24	0,50	0,40	8,56	7,76	0,23	0,23
9 mois . . . . .	1,24	1,18	0,40	0,32	7,82	6,58	0,21	0,21
1 an . . . . .	1,18	1,08	0,32	0,26	7,18	5,62	0,21	0,19

La cinétique de dégradation des pigments que nous avons qualifiée d'« autres caroténoïdes » est du même type, dans ce cas on peut avancer l'hypothèse pour le second stade du processus, d'une dégradation ne mettant pas en jeu d'oxygène moléculaire. C'est vraisemblablement le même mécanisme que l'on peut invoquer pour rendre compte de la dégradation du β carotène et du lycopène après 3 mois de stockage puisque l'oxygène emprisonné lors de la mise en boîte a été utilisé à ce moment-là.

Le furfural ainsi que les autres composés furaniques dont la concentration croît au cours de la conservation, peuvent provenir de la dégradation des glucides (FRAGERSON 1969, FERETTI, FLANAGAN et RUTH, 1970) ou de celle de l'acide ascorbique (CIER, NOFRE et DEVRON 1959, KURATA 1967, TATUM 1969). L'existence d'une relation linéaire entre le pourcentage relatif de furfural formé et la teneur en acide ascorbique perdu aux différents temps de stockage à 30 et 37 °C permet d'avancer que la plus grande partie du furfural provient de la dégradation de l'acide ascorbique.

Il est, par ailleurs, possible de mettre en évidence une relation linéaire entre l'apparition de la méthyl-6 heptène-5 one-2 et la dégradation du β carotène et des « autres caroténoïdes »; alors que la relation entre le pourcentage de cette cétone et la teneur en lycopène est beaucoup plus lâche. Dans ces conditions, et compte tenu des résultats des cinétiques de dégradation, il est vraisemblable que la méthyl-6 heptène-5 one-2 provient de la dégradation des « autres caroténoïdes » et non du lycopène ainsi que le suggèrent SCHORMULLER et KOCHMAN (1965).

Nous avons signalé qu'en plus du furfural et de la méthyl-6 heptène-5 one-2

Le troisième composé, l' $\alpha$  terpinéol, voit son pourcentage relatif augmenter dès le début du stockage. Selon BLAIR (1950), l' $\alpha$  terpinéol se formerait par hydratation du limonène, bien que nous n'ayons pas été en mesure de mettre en évidence des modifications du pourcentage relatif de cet hydrocarbure terpénique dont la présence dans le jus de tomate a été signalée par HEIN et FULLER (1963) et SCHORMULLER et KOCHMAN (1970), il est vraisemblable que l'on a, au cours de la conservation des jus, un mécanisme de ce type. Cette hypothèse est étayée par le fait qu'au cours du stockage des jus d'orange, on note une formation de l' $\alpha$ terpinéol (RYMAL, WOLFORD et AHMED 1968, TATUM, NAGY et BERRY, 1975) et une diminution simultanée de la teneur en limonène (RYMAL, WOLFORD et AHMED 1968).

Les éléments qui sont en notre possession ne permettent pas de dire s'il existe une relation entre la formation du benzaldéhyde et la disparition partielle des alcools phényléthylique et benzylique. Enfin, nous attribuons les variations observées pour l'heptanol-4 et le méthyl-3 butanol à des pertes plus ou moins importantes en cours d'extraction par suite de la relative volatilité de ces composés. Il en est certainement de même des composés 7 et 8, non identifiés dont la variabilité dans le temps est insolite.

### Conclusion

Ce travail montre que les modifications les plus apparentes qui interviennent au niveau des composés volatils au cours du stockage de jus de tomate en boîtes vernissées sont celles des composés carbonylés.

Nous avons, par ailleurs, mis en évidence les relations pouvant exister entre la dégradation de précurseurs possibles (pigments caroténoïdes et acide ascorbique) et la formation de certains composés volatils (furfural et Méthyl-6 heptène-5-one-2) mais il reste à mieux préciser les mécanismes des différentes réactions de transformation. Néanmoins, nous proposons une technique relativement simple pour l'étude et le contrôle usuel de l'arôme du jus de tomate stocké à une température trop élevée ou pendant une durée trop importante.

*Reçu pour publication en décembre 1978.*

### Remerciements

Les auteurs remercient la Société LIBARON, 30600 Vaubert qui leur a fourni les échantillons de jus nécessaires à cette étude ainsi que le G.E.R.D.A.T. qui a financé une partie de ces recherches (ATP — Arômes).

### Summary

*Changes of tomato juice volatile components during storage  
Role of ascorbic acid and carotenoid pigments*

Canned tomato juice in enamel-lined cans was stored at 30 and 37 °C for 12 months. Samples were analyzed periodically for volatile components, carbonyl compounds, ascorbic acid and carotenoid pigments to determine quality of the product. During this period an increase of the relative amount of carbonyl compounds (furfural, 6-méthyl-5-heptène-2-one and benzaldéhyde)

and of  $\alpha$ -terpinéol was found. For phenyl ethanol and benzylalcohol a decrease of their relative amounts was observed during the same time.

The decrease of the amount of ascorbic acid after three months follows a first order reaction during an oxydative process and the formation of furfural seems to be related to the degradation of ascorbic acid.

In the same way 6-méthyl-5-hepten-2-one is certainly issued from carotenoid pigments.

Key-Words : *Tomato, storage, volatile components, carbonyl compounds, ascorbic acid, carotenoids.*

### Références bibliographiques

- BLAIR J. S., GODAR E. M., MASTERS J. E., RIESTERS D. W., 1950. Exploratory experiments to identify some of the chemical reactions causing flavor deterioration during storage of canned orange juice. *American Can Co Bulletin*, Maywood.
- CIER A., NOFRE C., DEVRON, 1959. Étude de la dégradation de l'acide ascorbique sous atmosphère inerte. *Bull. Soc. Chim. France*, n° 1, 74-77.
- COLE E. R., KAPUR N. S., 1957. Stability of lycopene. I Degradation by oxygen II Oxidation during heating of tomato pulp. *J. Sci. Fd. Agric.*, 8, 360-365 et 366-368.
- DAVIES B. H., 1965. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. Goodwin T. W. Ed., Acad. Press, London and New-York.
- DISMORE H., NAGY S., 1971. A rapid gas chromatographic method of studying volatile carbonyls compounds from orange juice and their change during storage. *J. Agr. Food Chem.*, 19, 517-519.
- FORS D. A., JACOBSEN V. M., RAMSHAW E. H., 1967. Concentration of volatile compounds from dilute solution. *J. Agr. Food Chem.*, 15, 1104-1107.
- FRAGERSON I. S., 1969. Thermal degradation of carbohydrates. *J. Agr. Food Chem.*, 17, 747-750.
- FERRETI A., FLANAGAN V. P., RUTH J. M., 1970. Noenzymatic browning in a lactose casein model system. *J. Agr. Food Chem.*, 18, 13-18.
- HEIN R. E., FULLER G. W., 1963. Gas chromatographic studies on volatile compounds from processed tomatoes. *Conferences on Advances in Flavor Research, Southern Utilisation Research and Development Division*. U.S.D.A. New Orléans.
- HUMMEL M., OKEY R., 1950. Relation of concentration of canned tomato products to storage losses of ascorbic acid. *J. Food Sci.*, 15, 405-414.
- KURATA T., SAKURAI Y., 1967. Degradation of L ascorbic acid and mechanism of noenzymatic browning reaction. II Non oxidative degradation of L ascorbic acid including the formation of 3 desoxy-L-pentosone. *Agr. Biol. Chim.*, 31, 170-176.
- LAPPIN G. R., CLARK L. C., 1951. Colorimetric method for determination of traces of carbonyl compounds. *Anal. Chem.*, 23, 541-542.
- LUH B. S., LEONARD S. J., MARSH G. L., 1958. Storage changes in tomato juice. *Food Technol.*, 12, 380-384.
- NAGY S., SMOOT J. M., 1977. Temperature and storage effects on percent retention and percent U.S. recommended dietary allowance of Vit C in canned single-strength orange juice. *J. Agr. Food Chem.*, 25, 135-138.
- NELSON P. E., HOFF J. E., 1969. Tomato volatiles: Effect of variety; processing and storage time. *J. Food Sci.*, 34, 53-56.
- ROE J. F., KUETHER C. A., 1943. The determination of ascorbic acid in whole blood and urine through the 2,4 dinitrophenylhydrazine derivative of dehydroascorbic acid. *J. Biol. Chem.*, 147, 399-407.
- ROE J. H., CESTERLING M. J., 1944. The determination of dehydroascorbic and ascorbic acid in plant tissues by the 2-4 dinitrophenylhydrazine method. *J. Biol. Chem.*, 152, 511-517.

- ... K. S., WOLFORD R. W., AHMED E. M., DENNISON R. A., 1968. Changes in volatile constituents of canned single-strength orange juice as influenced by storage temperature. *Food Technol.*, **22**, 1592-1595.
- SCHORMULLER J. et KOCHMANN H. J., 1969. Gas chromatographisch massenspektrometrische analyse leichtflüchtiger aromastoffe der tomate. *Z. Lebens. Unters. U. Forsch.*, **141**, 1-9.
- SECK S., CROUZET J., 1973. Constituants volatils de *lycopersicon esculentum*. *Phytochemistry*, **12**, 2925-2930.
- SECK S., CROUZET J., PIVA M. T., 1976. Influence des traitements thermiques sur la nature des constituants volatils de la tomate. *Ann. Technol. Agric.*, **25**, 85-95.
- SIESO V., CROUZET J., 1977. Tomato volatile components; effect of processing. *Food Chem.*, **2**, 241-252.
- TATUM J. H., SHAW P. E., BERRY R. E., 1969. Degradation products of ascorbic acid. *J. Food Chem.*, **17**, 38-40.
- TATUM J. H., NAGY S., BERRY R. E., 1975. Degradation products formed in canned single-strength orange juice during storage. *J. Food Sci.*, **40**, 707-709.

154

154 AGRO

**THE BRITISH LIBRARY**



This document has been supplied by, or on behalf of, The British Library Document Supply Centre.  
 Boston Spa,  
 Wetherby,  
 West Yorkshire  
 LS23 7BQ  
 United Kingdom

**WARNING:**  
 Further copying of this document, (including storage in any media, in electronic or other form) without the copyright owner's permission, will be the copyright owner's responsibility.

N° 59  
 MESSAD . N  
 Agronomie